

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 452 381

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 08560**

(54) Nouveau procédé d'impression par transfert thermique.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). B 41 M 5/26, 3/12; D 06 P 1/02, 3/12 // G 03 F 7/10.

(22) Date de dépôt 27 mars 1979, à 14 h.

(32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 43 du 24-10-1980.

(71) Déposant : LABORATOIRES DE PHYSICO-CHIMIE APPLIQUEE ISSEC, résidant en France.

(72) Invention de : Claude Riou, Jeannine Nodin et Roy Hawthorne.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Michel Laurent,
39, rue Boileau, 69006 Lyon.

La présente invention concerne un procédé permettant l'impression de substrats divers, notamment de matières textiles, par formation d'une image photographique lors d'un transfert thermique d'une image latente créée sur un support auxiliaire par contact ou projection d'un original transparent monochrome ou polychrome sur ce support ; elle se rapporte également aux articles imprimés de la sorte.

Bien que l'invention soit particulièrement décrite dans son application aux articles textiles, c'est-à-dire par exemple aux étoffes ou aux vêtements, elle peut trouver d'autres applications, par exemple dans l'impression de matière plastique ou du papier.

Depuis longtemps, il est connu d'imprimer les étoffes par les méthodes classiques dites "au cadre" rotatif ou non ou au "pochoir". Ces techniques quoique très largement répandues manquent de souplesse et nécessitent des équipements volumineux et coûteux.

On connaît déjà un procédé d'impression par transfert thermique, bien connu sous la marque "Sublistatic" et qui est décrit dans les brevets français 1 223 330 et 1 585 519, qui consiste à déposer sur un substrat de transfert une ou plusieurs encres sublimables par une méthode d'imprimerie classique (cylindres gravés, offset, sérigraphie, etc.) et de placer la partie imprimée du substrat en contact avec la surface textile à impressionner en chauffant à une température correspondant à celle de la sublimation des encres et en exerçant une certaine pression sur le substrat de transfert. Au cours de cette opération, les encres imprimées sur le papier se subliment et viennent alors se condenser sur la surface à impressionner qui est généralement une matière textile.

Ainsi, ce sont les encres elles-mêmes qui quittent le substrat de transfert pour se condenser sur la surface à imprimer.

Ce procédé, qui est très répandu, présente néanmoins un certain nombre d'inconvénients. Tout d'abord, il est nécessaire d'utiliser une méthode d'imprimerie pour créer le motif à reproduire sur le support de transfert. Le procédé ne s'applique donc pas à de petites séries, en particulier à une impression personnalisée, car la préparation de clichés offset, de rouleaux gravés ou de cadres de sérigraphie, ne peut s'amortir que sur une grande quantité d'impression. D'autre part, l'impression de quantités importantes de supports transferts, comme c'est le cas à l'heure actuelle, entraîne nécessairement des problèmes de stockage de supports avec les mêmes motifs, lesquels sont susceptibles de changer avec les caprices de la mode provoquant ainsi la perte d'une partie des stocks.

.../

L'utilisation de cette méthode pour de petites séries peut se faire à l'aide d'une machine de photocopie électrostatique en remplaçant le "toner" par des encres sublimables. Ce type d'opération n'est pas très répandu en raison du coût élevé de l'impression et de la
5 complexité des machines entraînant un entretien permanent.

Il existe également d'autres procédés utilisant des colorants ordinaires non sublimables, mais déposés sur une couche intermédiaire recouvrant le substrat de transfert, ladite couche pouvant se ramollir sous l'influence de la température et être transférée par
10 adhésion sur la surface à impressionner entraînant avec elle les motifs de colorants déposés sur sa surface. Ce procédé, proche de la décalcomanie, présente tous les inconvénients du précédent, avec, en plus, celui d'apporter une certaine rigidité aux endroits impressionnés, due à la présence de la couche intermédiaire transférée avec
15 les colorants.

On peut également déposer l'encre sur le substrat de transfert à l'aide d'une imprimante d'ordinateur. Cela s'applique dans les deux cas précédents et correspond à certaines exploitations dans les lieux publics où l'on prend l'image d'une personne à l'aide d'une
20 caméra de télévision et cette image est reproduite sur le substrat de transfert après traitement du signal transmis par la caméra. Cette méthode donne généralement des impressions de mauvaise qualité à très faible résolution faites de points ou de caractères juxtaposés. Elle entraîne aussi l'utilisation d'un équipement coûteux et d'entretien
25 délicat.

L'invention pallie ces inconvénients. Elle vise un procédé photochimique d'impression, facile à mettre en oeuvre, applicable à la plupart des supports, textiles notamment et qui puisse conduire aussi bien à des impressions monochromes que polychromes, trichromes notam-
30 ment.

Le procédé selon l'invention consiste :

- à exposer une feuille substrat recouverte d'une couche photosensible contenant un sel de diazonium, un agent coupleur et un catalyseur de couplage, à l'image du motif à impressionner,
- 35 - à appliquer la partie exposée du substrat en contact avec le support à impressionner,
- et à porter l'ensemble à une température de l'ordre de 170°C pendant une durée relativement courte en exerçant une certaine pression sur le substrat. On obtient ainsi une reproduction fidèle de
40 l'original projeté sur le papier.

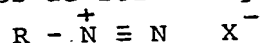
La présente invention a été conçue afin de simplifier considérablement l'impression par transfert, d'en diminuer le coût et de l'adapter à une opération par petite série, voire même personnalisée. Elle permet en outre d'éliminer la plupart des inconvénients signalés pour les autres procédés de transfert. Elle s'adapte par ailleurs à l'utilisation de moyens photographiques classiques à la portée de tout le monde.

Le procédé est basé, en partie, sur la découverte qu'a faite la Demanderesse, de l'action catalytique de certains composés comme la saccharine, de certains oxydes métalliques semi-conducteurs, sur le couplage de sels de diazonium avec des phénols ou des amines pour former des colorants azoïques et de la possibilité d'associer cette action au transfert d'une image latente de sels de diazonium en développant celles-ci au cours du transfert.

L'invention concerne plus particulièrement un procédé d'impression par transfert thermique du type dans lequel on applique sur une feuille substrat provisoire une couche d'une composition de colorants, puis on met en contact cette couche contre la surface à impressionner et on soumet l'ensemble à l'action combinée de la chaleur et de la pression et se caractérise en ce que :

- on applique sur ladite feuille substrat provisoire une couche d'une composition contenant au moins un sel de diazonium, un agent coupleur et un catalyseur de couplage,
- on expose selon une image appropriée, cette couche à la lumière de manière à détruire le sel de diazonium dans les couches irradiées,
- puis on met en contact la couche irradiée supportée par la feuille substrat contre la surface à impressionner,
- ensuite, on soumet l'ensemble à l'action combinée de la chaleur et de la pression de manière à catalyser le couplage du sel de diazonium avec l'agent coupleur et à transférer l'image ainsi révélée sur la surface à impressionner,
- et enfin, on sépare ladite feuille substrat de la surface impressionnée.

Comme on le sait, les sels de diazonium sont des composés chimiques de formule générale :



dans laquelle le radical X^{-} désigne généralement $ZnCl_4^{2-}$ ou BF_4^{-} . Les propriétés de ces sels sont d'une part de pouvoir être détruits photochimiquement pour donner un produit incolore et d'autre part, de pouvoir réagir en milieu basique avec l'agent coupleur pour

.../

donner un colorant azoïque. Ces sels sont bien connus des chimistes et des coloristes, de sorte qu'il n'y a pas lieu de les décrire ici en détail, d'autant qu'ils sont répertoriés dans l'ouvrage intitulé "Color Index". A titre d'exemples, on peut citer :

- 5 diazo-1 diméthylaniline chlorozincate
- diazo-1 diéthoxy-2,5 méthoxy-4 benzylaniline chlorozincate
- dibutoxy-2,5 morpholino-4 benzène diazonium chlorozincate
- diazo-1 diéthylaniline chlorozincate
- diazo-1 éthylhydroxyl éthyl aniline chlorozincate
- 10 diéthoxy-2,5 morpholino-4 benzène diazonium fluoborate
- diazo-4 diéthylaniline chlorozincate
- diazo-4 éthylhydrôxyéthyl aniline chlorozincate

Comme feuille substrat provisoire de transfert, on peut utiliser tout moyen connu comme tel, par exemple des papiers ou autres
15 produits équivalents tels que des films de polyester.

Ces substrats sont enduits d'une couche d'une composition photosensible à base de sel de diazonium par toute technique appropriée, par exemple par pulvérisation soit au pistolet, soit à l'aide d'un atomiseur ("spray"), à la règle de Meyer, à la racle, etc..

20 A titre indicatif, on applique généralement des compositions à raison de 0,03 à 30g/m² de surface de substrat provisoire, ces quantités ne devant pas être considérées comme critiques.

Par "agent coupleur" ou "coupleur", désigné aussi parfois "copulant", on désigne toute composition chimique capable de conduire à un colorant azoïque par une réaction de substitution aromatique électrophile avec le sel de diazonium. Ce coupleur doit donc, de préférence, posséder des substituants d'une part activant cette réaction de substitution électrophile aromatique et d'autre part, permettant une bonne solubilisation dans le milieu utilisé pour
30 conduire la réaction. Ces composés sont également bien connus des coloristes et des chimistes et se trouvent répertoriés dans "Color Index". A titre d'exemple, on peut citer :

- tétrahydroxy-2,4,2',4' diphénylsulfure
- morpholino propylamide de l'acide hydroxynaphtalène-3 carboxy-
35 lique-2
- éthanolamide de l'acide résorcylique-3,5
- morpholino-3 propylamide de l'acide hydroxy-2 naphtoïque
- dihydroxy-2,3 naphtalène
- N-hydroxy-2' éthyl amide de l'acide hydroxy-2 naphtoïque-3
- 40 diéthanolamide de l'acide hydroxy-2 naphtoïque-3

.../

monoéthanolamide de l'acide β résorcylique
monoéthanolamide de l'acide β oxynaphtoïque
hydroxy-1 naphthalène sulfonate-4 de sodium .

Par "catalyseur de couplage", on désigne des produits éventuel-
5 lement acides susceptibles de se décomposer lors d'une élévation de
température en différents fragments plus basiques et provoquant par
la même une élévation de pH, ou bien, ce qui est le cas des oxydes
semi-conducteurs, des produits capables de générer par irradiation
dans leur longueur d'onde d'absorption des ions OH^- à leur surface, ce qui pro-
10 voque lors de la diffusion de ces ions OH^- par chauffage une élévation de pH.

A titre d'exemples, on peut citer :

- la saccharine,
- la dicyandiamide
- l'acétone semicarbazone
- 15 - la succinhydrazide
- le guanidino-2 benzothiazole
- l'hydrochlorure de semicarbazide
- la carbohydrazide
- la thiosemicarbazide
- 20 - ou certains oxydes métalliques semi-conducteurs tels que
ceux de titane, de zinc, d'étain, d'aluminium, de zirconium ou des
oxydes de terres rares ayant chacun adsorbé un coupleur différent
correspondant à la formation d'une des complémentaires des trois
couleurs fondamentales : jaune, magenta et cyan.
- 25 La composition d'enduction contient avantageusement en outre
un "agent de transfert", c'est-à-dire un composé destiné à facili-
ter le passage de l'image depuis le substrat provisoire sur la sur-
face à impressionner lors de l'action combinée de la chaleur et
de la pression. On peut citer :
- 30 - les résines à base de silicone en dispersion dans l'eau ou
en solution dans un solvant approprié,
- le stéaro-chlorure de chrome en solution à 30% dans un mé-
lange eau-alcool, commercialisé par QUILON sous la marque QUILON.
- Outre le sel de diazonium, le coupleur et le catalyseur de
35 couplage, les compositions de revêtement employées dans l'inven-
tion peuvent contenir différents autres ingrédients comme :
- des solvants, par exemple : eau, alcool, acétone, acétate
d'éthyle....., seul ou en mélange.
- des adjuvants de conservation,
- 40 - des agents modificateurs de viscosité tels que des dérivés

.../

de l'amidon ou de la cellulose,

- des agents complexant le colorant formé afin d'en améliorer les propriétés, de stabiliser le colorant formé et d'augmenter la densité d'impression,

5 - des agents destinés à ajuster le pH de la composition,

- des agents pour ajuster l'équilibre red-ox du mélange (par exemple du bichromate de sodium),

- des agents susceptibles de produire lors du transfert une variation de pH et aidant ainsi au couplage du sel de diazonium,

10 par exemple les catalyseurs de couplage définis précédemment,

- des agents mouillants pour faciliter l'adhérence de la couche, etc..

Comme exemple d'agent complexant, on peut citer :

- la thiourée

15 - le chlorure de zinc

- le chlorure stanneux

- le thiosulfate d'ammonium

- l'hexaméthylènetétramine

- le bisphénol A

20 - la N-hydroxyéthyl-N-allylthiourée

- l'éthylurée.

Comme stabilisateur, on peut citer :

- l'acide citrique

- l'acide ascorbique

25 - l'acide oxalique

- l'acide borique

- l'acide acétique

- l'acide phosphorique

- l'acide tartrique,

30 - l'acide p-toluène sulfonique.

Comme agent mouillant, on peut citer :

- la saponine

- le Tergitol NPX de UNION CARBIDE

- l'Igepal CA 630 de AMERICAN CYANAMID

35 - le Lissapol N de I.C.I.

- l'Armac 18 D de INDUSTRIE BIOLOGIQUE FRANCAISE,

- le GALORYL MT 41 de la Compagnie Francaise des Produits Industriels.

Tous ces ingrédients peuvent être appliqués en une ou plusieurs
40 couches.

.../

Dans une forme de réalisation avantageuse, la composition d'enduction contient un agent dégageant une base sous l'effet de la température. Ainsi, la chaleur dégagée lors du transfert thermique provoque une variation de pH basique, ce qui favorise le couplage du sel de diazonium non décomposé par l'exposition à la lumière avec l'agent couplant.

L'exposition selon une image peut se faire en utilisant comme source de lumière, selon le cas, soit une source de lumière visible, soit une source de lumière actinique, ou toute autre source dont une partie au moins du spectre d'émission est dans le proche ultra-violet ou le proche-visible (300 à 450 nm). A titre d'exemples particuliers, on peut citer un appareil de reproduction diazo classique type OCE 106 ou la lampe PHILIPS HP 125. La durée d'exposition variera en fonction de la nature du sel de diazonium particulier utilisé, de la puissance de la source de lumière utilisée, de la distance entre la source et l'article, etc.. Dans chaque cas, une expérimentation simple permettra au technicien de déterminer les conditions opératoires convenables.

De manière connue, l'exposition s'effectue à partir d'un film positif noir et blanc ou d'un négatif couleur dans le cas d'une reproduction trichrome en une seule exposition au contact de la couche ou projetée sur celle-ci par transmission ou réflexion sur elle. Ce film, selon le cas, est un film noir ou blanc ou en couleur, préparé par des techniques classiques en fonction de l'image à reproduire.

Les substrats de transfert enduits sont exposés à une source ultraviolette par contact avec un film positif transparent en ce qui concerne les transferts monochromes et avec un négatif couleur par une source visible pour les transferts polychromes.

Comme déjà dit, comme source utilisable dans le premier cas, on peut mentionner la lampe PHILIPS HP 125 ou un appareil de reproduction diazo classique du type OCE 106 et, dans le deuxième cas, un agrandisseur photographique ou un projecteur de diapositives.

Comme exemple de temps d'exposition, on peut prévoir 20 secondes sur la machine diazo OCE 106 dans le cas d'un monochrome et 1 minute d'exposition avec un agrandisseur équipé d'une lampe de 60 watts avec un agrandissement linéaire de l'ordre de 8 pour un cliché polychrome.

On peut également envisager un transfert trichrome à partir de trois transferts monochromes aux trois complémentaires des couleurs fondamentales : jaune, magenta et cyan, avec exposition

.../

des substrats de transfert enduits à l'aide de positifs de séparation.

L'opération de transfert thermique s'effectue de manière connue par action combinée de la chaleur et de la pression. On utilise à cet effet des presses classiques de ce type d'impression.

La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent donnés à titre indicatif et non limitatif.

EXEMPLE 1 :

10 Sur un papier baryté (substrat provisoire) de 150g/m², on coupe à la règle de Meyer une couche de résine de silicone vendue dans le commerce par RHONE POULENC sous la marque RHODORSIL 4673 en solution à 40% dans le butanol. La couche déposée est d'environ 31 g/m² en produits secs.

15 Après séchage en atmosphère ambiante ventilée, on dépose de la même manière environ 1,1 g/m² d'une composition formée de :

	EtOH (solvant).....	123	g
	Acide p-toluène sulfonique (stabilisateur).....	4	g
	Saccharine (catalyseur de couplage).....	7,5	g
20	Thiourée (agent complexant).....	2,5	g
	ZnCl ₂ (agent complexant).....	0,8	g
	Acétone (solvant).....	62	g
	Ethyl cellulose N.100 (10% EtOH-Acétone) (liant) ..	50	g
	dihydroxy-2,3 naphtalène (agent coupleur).....	3,3	g
25	p-diazodiéthylaniline BF ₄ (sel de diazonium).....	2,5	g

On sèche à nouveau dans les mêmes conditions.

Sur la face enduite de cette feuille de papier formant substrat provisoire, on place un film positif transparent du motif à réaliser. On expose alors l'ensemble pendant 1 minute à la lumière active d'une lampe HP 125 de PHILIPS.

On place ensuite la face irradiée de cette feuille revêtue au contact avec un tissu de polyester-coton dans une presse à transfert du type ELNA press 622 chauffée à 170°C pendant quarante secondes. Pendant ce traitement, l'ensemble est ainsi soumis à l'action combinée de la chaleur et de la pression. Enfin, on ouvre la presse, on sépare le papier du tissu et on obtient ainsi un motif monochrome de couleur bleue.

Lors du traitement thermique de transfert, le sel de diazonium qui n'avait pas été décomposé lors de l'exposition à la lumière réagit avec l'agent de couplage sous l'effet du catalyseur de coupla-

.../

ge et provoque l'apparition du dessin désiré.

EXEMPLE 2 :

Sur un papier couché au Kaolin de 100 g/m², on enduit à la règle de Meyer une composition de silicone (Silcolease 425 de ICI), en solution à 30% dans le toluène à laquelle on a ajouté 4% de catalyseur 59 A de ICI. Après couchage, on introduit le papier dans une étuve à 90°C pendant une minute ou on fait passer le papier dans un tunnel de séchage à 90°C.

La quantité déposée est d'environ 68,5 g/m².

On dépose ensuite sur la couche précédente à raison de 1,2g/m² une nouvelle couche ayant la composition suivante :

	Alcool Ethylique (solvant).....	123 g
	Acide p-toluène sulfonique (stabilisateur).....	4 g
	Saccharine (catalyseur).....	7,5g
15	Thiourée (agent complexant).....	2,5g
	ZnCl ₂ (agent complexant).....	0,8g
	Acétone (solvant).....	62 g
	Phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5 (coupleur).....	3,3g
20	Diéthoxy-2,5 morpholino-4 benzène BF ₄ (sel de diazonium).....	2,5g
	Ethyl cellulose N-100 (10% EtOH, Acétone).....	50 g

En opérant comme à l'exemple 1, on obtient un motif monochrome de couleur magenta.

EXEMPLE 3 :

Sur un papier baryté de 100 g/m², on dépose à la règle de Meyer à raison de 32 g/m² une dispersion à 20% de silicone (Silastic S-2288 de DOW CORNING) dans le Xylène.

Après séchage de la couche précédente, on dépose de la même manière une nouvelle couche ayant la composition suivante à raison de 1,3g/m² :

30	Alcool éthylique.....	123 g
	Acide p-toluène sulfonique.....	4 g
	Saccharine.....	7,5 g
	Thiourée.....	2,5 g
	ZnCl ₂	0,8 g
35	Acétone.....	62 g
	Coupleur K 520 (Rohner).....	3,3 g
	Diazo-1-éthyl hydroxyl éthyl aniline-ZnCl ₂	2,5 g
	Ethyl cellulose N-100 (10% EtOH, Acétone).....	50 g

En opérant comme à l'exemple 1, on obtient une impression 40 motif monochrome de couleur jaune.

.../

EXEMPLE 4 :

A la règle de Meyer, on dépose sur un papier baryté de 150g/m², à raison de 30,5 g/m² une couche d'une solution à 40% de silicone (Rhodorsil de RHONE POULENC) dans le Xylène.

- 5 Après séchage de la première couche, on dépose de la même manière une nouvelle couche de composition suivante :

	Grains sensibilisés dans le rouge.....	50 g
	Grains sensibilisés dans le vert.....	50 g
	Grains sensibilisés dans le bleu.....	50 g
10	H ₂ O.....	100 cm ³
	Chlorozincate de diéthylamino-4-benzène-diazonium...	1,16g
	Alcool polyvinylique.....	30 g
	Glycérol.....	12 g
	Thiourée.....	37,5 g
15	Chlorure de zinc.....	15 g
	Acide citrique.....	20 g

Les grains promoteurs de colorant sont préparés de la manière suivante :

a) Préparation de grains sensibilisés dans le rouge

- 20 100 g de ZnO dopé au La/Ni et finement divisé ,sont agités dans une solution contenant 25 mg de chlorure d'(éthyl-3-nitro-6-benzothiazole)- (éthyl-1'-quinoléine) dicarbo-cyanine-2,4' dans 500 cm³ de méthanol. Au bout d'une heure, le pigment est filtré, lavé et séché sous vide. Il est ensuite agité de nouveau dans une
- 25 solution à 0,2% dans de l'alcool, de diméthylaminopropylamide de l'acide di-hydroxy-2,3-naphtoïque, puis filtré, lavé et séché.

b) Préparation de grains sensibilisés dans le vert

- 30 100g de ZnO dopé au La/Ni et finement divisé , sont agités dans une solution contenant 25 mg de safranine dans 500 cm³ de méthanol. Au bout d'une heure, le pigment est filtré, lavé et séché sous vide ; il est ensuite agité de nouveau dans une solution à 0,2% dans de l'alcool, de phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5, puis filtré, lavé et séché.

c) Préparation de grains sensibilisés dans le bleu

- 35 100 g de ZnO dopé au La/Ni et finement divisé , sont agités dans une solution contenant 25 mg de phosphine 3R dans 500 cm³ de méthanol. Au bout d'une heure, le pigment est filtré, lavé et séché sous vide. Il est ensuite agité de nouveau dans une solution à 0,2% dans de l'alcool, d'acétoacétanilide, puis filtré, lavé et séché.

- 40 Sur la face enduite de ce papier, on projette un négatif

.../

couleur au moyen d'un agrandisseur photographique ayant un grossissement de l'ordre de 8 éclairé par une lampe en lumière blanche de 60 watts.

Puis, on effectue le transfert thermique dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1.

On expose ensuite uniformément aux ultraviolets de manière à détruire le diazo n'ayant pas couplé.

On obtient un motif trichrome n'ayant aucune rigidité particulière aux endroits impressionnés.

10 EXEMPLE 5 :

Il est également possible d'obtenir un motif trichrome à partir de trois transferts monochromes aux trois couleurs complémentaires avec exposition en lumière actinique à l'aide de positifs de sélection pour chacune de ces trois couleurs.

15 La réalisation d'un tel motif trichrome est donnée à titre indicatif et non limitatif ci-après .

1er transfert :

On applique sur une feuille substrat provisoire siliconée préparée (comme dans l'exemple 1) une couche d'une composition formée

20 de :

	EtOH.....	123	g
	Acide p-toluène sulfonique.....	4	g
	Saccharine.....	7,5	g
	Thiourée.....	2,5	g
25	ZnCl ₂	0,8	g
	Acétone.....	62	g
	Ethylcellulose N = 100 (10% EtOH-Acétone).....	50	g
	dihydroxy-1,5 naphtalène.....	3,3	g
	p-diazo diéthylaniline BF ₄ ⁻	2,5	g

30 On sèche cette couche, puis on place sur la face enduite de cette feuille un positif de sélection pour la magenta. On irradie pendant 25 secondes environ sous ultraviolet avec une machine diazo type OCE 106.

On met ensuite la face irradiée de cette feuille en contact avec un tissu de polyester par exemple et on place l'ensemble dans une presse transfert du type ELNA PRESS 622 chauffée à 170°C pendant quarante secondes. Par l'action combinée de la chaleur et de la pression, on obtient sur le tissu, après séparation du papier et du tissu, un motif monochrome de couleur magenta.

40 2ème transfert

.../

Sur une deuxième feuille substrat provisoire siliconée préparée comme précédemment, on applique une couche ayant la composition suivante :

	EtOH.....	123 g
5	Acide p-toluène sulfonique.....	4 g
	Saccharine.....	7,5 g
	Thiourée.....	2,5 g
	ZnCl ₂	0,8 g
	Acétone.....	62 g
10	Ethylcellulose N-100 (10% EtOH Acétone).....	50 g
	K 560 (Rohner).....	3,3 g
	Morpholino-4-diethoxy-2,5-benzènediazonium $\frac{1}{2}$ ZnCl ₄ ²⁻	2,5 g

On sèche cette couche puis on l'irradie après lui avoir appliqué un positif de sélection pour le cyan dans les mêmes conditions que pour le premier transfert.

On place ensuite la face irradiée de cette feuille substrat provisoire en superposition exacte à l'aide de repères sur le motif monochrome magenta obtenu lors du premier transfert. L'ensemble subit l'action combinée de la chaleur et de la pression de la presse transfert ELNA PRESS 622 chauffée à 170°C pendant quarante secondes.

On ouvre la presse, on sépare le papier du tissu et on obtient un motif ayant du magenta, du cyan et du bleu (magenta + cyan).

3ème transfert :

Sur une troisième feuille substrat provisoire siliconée préparée comme précédemment, on dépose une couche ayant la composition suivante :

	EtOH.....	123 g
	Acide p-toluène sulfonique.....	4 g
	Saccharine.....	7,5 g
30	Thiourée.....	2,5 g
	ZnCl ₂	0,8 g
	Acétone.....	62 g
	Ethylcellulose N-100 (10% EtOH, Acétone).....	50 g
	Acétoacétyl-benzylamide.....	3,3 g
35	p-diazo diéthyl aniline BF ₄ ⁻	2,5 g

Après avoir séché cette couche, on place en contact avec cette face enduite, un positif de sélection pour le jaune. On irradie sous ultraviolet dans les mêmes conditions que pour le premier transfert. On place ensuite cette face irradiée en superposition exacte à l'aide de repères sur le motif obtenu après les deux premiers transferts.

.../

L'ensemble est placé dans la presse transfert, ELNA PRESS 622 à 170°C, et subit l'action combinée de la chaleur et de la pression pendant quarante secondes. On ouvre la presse et on sépare le papier du tissu afin d'obtenir l'image en couleur définitive.

- 5 Comme on le voit, dans tous les cas, la génération de la couleur s'effectue sous l'effet de la chaleur et non pas uniquement sous celui des radiations. En d'autres termes, contrairement aux procédés de transfert thermique commercialisés à ce jour, on ne transfère pas à la chaleur un motif pré-existant, mais on forme le motif coloré in-situ, 10 lors de ce transfert thermique d'une image potentielle obtenue par une irradiation préalable.

Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages. On peut citer :

- pas de lavage, de rinçage ou de séchage,
- 15 - investissement réduit puisque l'on fait appel à du matériel classique,
- procédé rapide ne nécessitant pas un personnel spécialisé,
- possibilités de réaliser des petites séries et de préparer les supports de transfert par avance,
- 20 - zone impressionnée souple et conservant un toucher textile,
- transfert possible quelle que soit l'étoffe utilisée,
- grande définition de l'image obtenue (la résolution du générateur de couleur est moléculaire).

- 25 Ce procédé d'impression peut donc trouver de nombreuses applications, notamment pour l'impression de matières textiles telles que des étoffes ou des articles confectionnés.

R E V E N D I C A T I O N S

1/ Procédé d'impression par transfert thermique, du type dans lequel on met en contact sur une feuille substrat provisoire une
5 couche d'une composition de colorants, puis on met en contact cette couche contre la surface à impressionner et on soumet l'ensemble à l'action combinée de la chaleur et de la pression, caractérisé en ce que :

- on applique sur ladite feuille substrat provisoire une cou-
10 che d'une composition contenant au moins un sel de diazonium, un agent coupleur et un catalyseur de couplage,

- on expose, selon une image appropriée, cette couche à la lumière de manière à détruire le sel de diazonium dans les zones irradiées,

15 - puis, on applique la couche irradiée supportée par la feuille substrat contre la surface à impressionner,

- ensuite, on soumet l'ensemble à l'action combinée de la chaleur et de la pression, de manière à catalyser le couplage du sel de diazonium avec l'agent coupleur et à transférer l'image ainsi
20 révélée sur la surface à impressionner,

- et enfin, on sépare la feuille substrat de la surface à impressionner.

2/ Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que les catalyseurs de couplage sont choisis dans le groupe constitué par
25 la saccharine, la dicyandiamide, l'acétone semicarbazone, la succinhydrazide et les oxydes métalliques semi-conducteurs.

3/ Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la composition contient en outre un agent de transfert destiné à faciliter le passage de l'image depuis la feuille substrat
30 sur la surface à impressionner, choisi dans le groupe des résines à base de silicone et le stéarochlörure de chrome.

4/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la composition contient en outre au moins l'un des éléments choisis dans le groupe constitué par :

- 35
- les agents complexants du colorant formé,
 - les agents destinés à ajuster le pH de la composition,
 - les agents mouillants,
 - les agents dégageant une base sous l'effet de la chaleur.

5/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé
40 en ce que l'exposition à la lumière s'effectue par contact de la

.../

couche de composition avec un film.

6/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'exposition à la lumière s'effectue par projection à travers un original.

- 5 7/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 pour l'impression trichrome, caractérisé en ce que la composition renferme au moins un sel de diazonium, des pigments coupleurs sensibilisés à trois couleurs fondamentales et au moins un catalyseur de couplage et en ce que l'on effectue une seule exposition à la lumière blanche
- 10 selon une image trichrome, puis ensuite une exposition uniforme aux ultraviolets de manière à stabiliser l'image.

8/ Etoffes textiles, articles confectionnés caractérisés en ce qu'ils ont été impressionnés par le procédé selon l'une des revendications 1 à 7.